

4/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015320504 \*\*Image available\*\*

WPI Acc.No: 2003-381439/ **200336**

**Bulk or surface sulfinated polymer, oligomer or crosslinked polymer, used e.g. in membrane fuel cell, battery, electrochemical or electrolysis cell or membrane process, is obtained by reducing sulfonyl halide, sulfonate or sulfonamide**

Patent Assignee: HAERING T (HAER-I); UNIV STUTTGART INST CHEM  
VERFAHRENSTECH (UYST-N)

Inventor: HAERING T; KERRÈS J; ZHANG W

Number of Countries: 100 Number of Patents: 003

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|

|              |    |          |               |   |          |          |
|--------------|----|----------|---------------|---|----------|----------|
| WO 200322892 | A2 | 20030320 | WO 2002DE3260 | A | 20020902 | 200336 B |
|--------------|----|----------|---------------|---|----------|----------|

|             |    |          |            |   |          |        |
|-------------|----|----------|------------|---|----------|--------|
| DE 10142573 | A1 | 20030821 | DE 1042573 | A | 20010901 | 200356 |
|-------------|----|----------|------------|---|----------|--------|

|             |    |          |            |   |          |        |
|-------------|----|----------|------------|---|----------|--------|
| DE 10209784 | A1 | 20031204 | DE 1009784 | A | 20020228 | 200401 |
|-------------|----|----------|------------|---|----------|--------|

Priority Applications (No Type Date): DE 1009784 A 20020228; DE 1042573 A  
20010901

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|              |    |   |    |             |  |
|--------------|----|---|----|-------------|--|
| WO 200322892 | A2 | G | 31 | C08F-008/04 |  |
|--------------|----|---|----|-------------|--|

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA  
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN  
IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ  
OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU  
ZA ZM ZW

Designated States (Regional): AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB  
GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

|             |    |             |                           |
|-------------|----|-------------|---------------------------|
| DE 10142573 | A1 | C08F-008/04 | Add in patent DE 10209784 |
|-------------|----|-------------|---------------------------|

|             |    |             |                           |
|-------------|----|-------------|---------------------------|
| DE 10209784 | A1 | C08F-008/04 | Add to patent DE 10142573 |
|-------------|----|-------------|---------------------------|

Abstract (Basic): **WO 200322892 A2**

NOVELTY - Polymer or oligomer containing sulfinic acid or metal or ammonium sulfinate group(s) in bulk or on the surface is obtained by complete or partial reduction of a polymer or oligomer with sulfonyl halide, sulfonic ester or sulfonamide groups with suitable reducing agent in suspension or solution, either in bulk or on the surface.

DETAILED DESCRIPTION - Polymer or oligomer containing sulfinic acid or metal or ammonium sulfinate group(s) in bulk or on the surface, of formula (I), is obtained by complete or partial reduction of a polymer or oligomer with sulfonyl halide, sulfonic ester or sulfonamide groups of formula (II) with suitable reducing agent in suspension or solution,

either in bulk or on the surface:

$P-(SO_2)_nX$  (I)

$SO_2Y$  (II)

$n=1, 2$  or  $3$ ;

$X$ =an  $n$ -valent metal cation,  $H^+$  or  $NR_4^+$ ;

$R$ =alkyl, aryl and/or  $H$ ;

$Y=F, Cl, Br, I, OR, NR_2, N$ -imidazolyl,  $N$ -pyrazolyl

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) Production of polymeric or oligomeric sulfinates (I);

(2) Crosslinked polymers obtained by adding di- or oligohaloalkanes or other di- or oligo-functional alkylating agents, e.g. compounds with tosyl or epoxy groups, to (I) solution in dipolar aprotic solvent.

USE - Membranes of these polymers are used for electrochemical recovery of energy, preferably as components of membrane fuel cells (hydrogen or direct methanol fuel cells) at  $-20$  to  $+180^\circ C$ , in electrochemical cells, secondary batteries and electrolysis cells and in membrane processes, e.g. gas separation, pervaporation, perstraction, reverse osmosis, electrodialysis and diffusion dialysis (all claimed). Membranes obtained by covalent crosslinking can be used in (membrane) fuel cells in a temperature range from  $-50^\circ C$  to  $+280^\circ C$ , depending on the polymer backbone.

ADVANTAGE - A large number of polymeric sulfinates can be produced, as any polymeric or oligomeric sulfonic acid can be converted to the sulfinates via the sulfonyl halide or other nonionic sulfonic acid derivative. These include polymers that cannot be sulfonated by other methods, e.g. those with carbonyl groups in the main chain, such as polyether ketones.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the infrared (IR) spectra of the product described in the example, with sulfinates band at  $970\text{ cm}^{-1}$ , with IR spectra of PSU- $SO_2Cl$  (spectrum 1), PSU- $SO_2Li$ , obtained by reacting PSU-Li with  $SO_2$  (spectrum 2) and PSU- $SO_2Li$ , obtained by reducing PSU- $SO_2Cl$  with  $LiAlH_4$  (spectrum 3).

pp; 31 DwgNo 1/3

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/022892 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 8/04,  
C08C 19/02, C08G 85/00

[DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,  
Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03260

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. September 2002 (02.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 42 573.2 1. September 2001 (01.09.2001) DE  
102 09 784.4 28. Februar 2002 (28.02.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT  
FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK  
[DE/DE]; Böblinger Strasse 72, 70199 Stuttgart (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder und  
(72) Erfinder: HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg 15,  
70619 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OLIGOMERS AND POLYMERS CONTAINING SULFONITE GROUPS AND METHOD FOR THE PRODUCTION  
THEREOF

(54) Bezeichnung: SULFINATGRUPPEN ENTHALTENDE OLIGOMERE UND POLYMERE UND VERFAHREN ZU IHRER  
HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel polymers or oligomers containing at least sulfonite groups (P-(SO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, X=1-(n=1), 2-(n=2) or 3-(n=3) valent metal cation or H<sup>+</sup> or ammonium ion NR<sub>4</sub><sup>+</sup> where R=alkyl, aryl, H), which are obtained by completely or partially reducing polymers or oligomers containing at least SO<sub>2</sub>Y-groups (Y=F, Cl, Br, I, OR, NR<sub>2</sub> (R=alkyl and/or aryl and/or H), N-imidazolyl, N-pyrazolyl) by means of suitable reducing agents in a suspension or in a solution form. The invention also relates to polymers and polymer(blend) membranes which are obtained by further reacting the obtained sulfonated polymers, especially by alkylation of the sulfinate groups with mono- di- or oligo functional electrophiles. The invention further relates to methods for producing the sulfonated polymers and for further reacting the sulfonated polymers with electrophiles by S-alkylation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beinhaltet neue mit wenigstens Sulfinatgruppen (P-(SO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, X=1-(n=1), 2-(n=2) oder 3-(n=3) wertiges Metallkation oder H<sup>+</sup> oder Ammoniumion NR<sub>4</sub><sup>+</sup> mit R=Alkyl, Aryl, H) enthaltende Polymere oder Oligomere, welche erhalten werden durch vollständige oder teilweise Reduktion von wenigstens SO<sub>2</sub>Y-Gruppen (Y=F, Cl, Br, I, OR, NR<sub>2</sub> (R=Alkyl und/oder Aryl und/oder H), N-Imidazolyl, N-Pyrazolyl) enthaltenden Polymeren oder Oligomeren mittels geeigneter Reduktionsmittel in Suspension oder in Lösung. Beansprucht werden auch Polymere und Polymer(blend)membranen, die durch Weiterreaktion der erhaltenen sulfinierten Polymere, insbesondere durch Alkylierung der Sulfinatgruppe mit mono- di- oder oligofunktionellen Elektrophilen, erhalten werden. Beansprucht werden auch Verfahren zu Herstellung der sulfinierten Polymere und zur Weiterreaktion der sulfinierten Polymere mit Elektrophilen durch S-Alkylierung.

WO 03/022892 A2

## Sulfinatgruppen enthaltende Oligomere und Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

### BESCHREIBUNG

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Polymeren, die Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Li}$  enthalten, die Sulfinatgruppen durch Zugabe von Di- oder Oligohalogenalkanen unter Alkylierung der Sulfinatgruppe zur Sulfongruppe vernetzt werden können<sup>1</sup>. Diese Vernetzungsmethode kann dazu verwendet werden, Ionomermembranen zu vernetzen, um die Membranquellung zu verringern, was zu einer besseren mechanischen und thermischen Stabilität der Membranen im jeweiligen Membranprozess (beispielsweise Elektrodialyse, Diffusionsdialyse, Membranbrennstoffzellen ( $\text{H}_2$ -Membranbrennstoffzellen, Direktmethanol-Brennstoffzellen)) führt. Man kann zwei verschiedene Typen von dergestalt vernetzten Ionomermembranen herstellen:

- 1) Das sulfonierte Polymer wird zusammen mit dem sulfinierten Polymer in einem geeigneten, meist dipolar-aprotischen Lösungsmittel aufgelöst, und ggf. wird ein Di- oder Oligohalogenvernetzer zugegeben, beispielsweise 1,4-Diodbutan. Während der Lösungsmittelabdampfung findet die Vernetzungsreaktion statt<sup>2</sup>.
- 2) Es wird ein Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfonatgruppen enthält (beispielsweise hergestellt durch partielle Oxidation des polymeren Sulfinats mit  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  etc.), in einem geeigneten dipolar-aprotischen Lösungsmittel aufgelöst, und ggf. wird ein Di- oder Oligohalogenvernetzer zugegeben, beispielsweise 1,4-Diodbutan. Während der Lösungsmittelabdampfung findet die Vernetzungsreaktion statt<sup>3</sup>. Bislang sind aus der Literatur jedoch nur sulfinierte Polymere bekannt, die hergestellt werden aus der Reaktion von metallorganisch modifizierten Polymeren (beispielsweise lithiiertem Polysulfon aus der Reaktion von Polysulfon mit Butyl- oder Phenyllithium) mit Schwefeldioxid)<sup>4,5</sup>. Es

<sup>1</sup> "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten"

J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger:

Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997)

"Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies"

J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger:

Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997

"Cross-Linking of Modified Engineering Thermoplastics"

J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger:

US-Patent 6,221,923; erteilt am 24.4.2001

<sup>2</sup> „Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based Upon Sulfinated and Sulfonated PSU. 2. Crosslinked PSU Blend Membranes By Alkylation of Sulfinat Groups With Dihalogenoalkanes.“

Jochen Kerres, Wei Cui, Martin Junginger

J. Memb. Sci. 139, 227-241 (1998)

<sup>3</sup> "New sulfonated engineering polymers via the metalation route. 2. Sulfinated-Sulfonated Poly(ethersulfone) PSU Udel® and Its Crosslinking."

J. Kerres, W. Zhang, W. Cui

J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 36, 1441-1448 (1998)

<sup>4</sup> „Aromatic Polysulfone Compounds and their Manufacture“

M. D. Guiver, O. Kutowy

US 4,999,415 (1991)

können jedoch nicht alle Polymere mit metallorganischen Reagenzien behandelt werden, da die metallorganischen Reagenzien mit funktionellen Gruppen der Polymere reagieren und diese damit in ihren Eigenschaften extrem verschlechtern können. Beispielsweise reagieren metallorganische Reagenzien mit der Carbonylgruppe, so dass beispielsweise die Carbonylgruppen in der Hauptkette enthaltenden Hochleistungsthermoplaste der Polyetherketon-Familie (Polyetherketon PEK Victrex®, Polyetheretherketon PEEK Victrex®, Polyetheretherketonketon PEEKK oder Polyetherketonetherketonketon (PEKEKK Ultrapek®) nicht via Lithiierung sulfiniert werden können. Für die Einführung der Sulfinatgruppen muss also bei diesen Polymeren ein anderer Weg gefunden werden. Es wäre wünschenswert, sulfinierte Polyetherketone zur Verfügung zu haben, da diese Polymere dann auch vernetzt werden könnten, und dies um so mehr, als dass die Polyetherketone thermisch und mechanisch stabiler als beispielsweise Polysulfone oder Polyphenylenether sind und deshalb beispielsweise vernetzte Ionomermembranen aus diesen Polymeren bessere Stabilitäten in (Elektro)membranprozessen aufweisen dürften.

Aus der Literatur ist bekannt, dass niedermolekulare Sulfochloride durch Reduktion mit Zn-Staub, Eisen-Staub, Natriumsulfit, Hydrazin,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , Triethylaluminium, Ethylaluminium-Sesquichlorid zu Sulfinaten oxidiert werden können<sup>6,7</sup>. Dabei führt vor allem die Reduktion mit Zn-Staub<sup>8</sup> und mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>9</sup> zu guten Ausbeuten. Es wurde nun überraschend gefunden, dass Polymere, welche nichtionische Sulfonylgruppenderivate, beispielsweise die Sulfochloridgruppe  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  enthalten (polymere Sulfochloride sind leicht zugänglich durch Reaktion der Sulfonylgruppe mit Thionylchlorid, Phosphoroxotrichlorid, Phosphorpentachlorid oder durch Reaktion von lithiierten Polymeren mit Sulfurylchlorid), mit geeigneten Reduktionsmitteln oder mit Gemischen geeigneter Reduktionsmittel in Lösung oder in Suspension in hoher Ausbeute und ohne Vernetzung zu Polymeren umgesetzt werden können, bei denen entweder die Sulfochloridgruppen entweder vollständig oder partiell, je nach Reduktionsmittelart und -menge und oder sonstigen Reaktionsbedingungen (z. B. Konzentration, Temperatur), zu Sulfinatgruppen umgesetzt werden können. Dabei ist vor

---

<sup>5</sup> „Aromatische Polysulfonderivate und Verfahren zu ihrer Herstellung“

M. D. Guiver, O. Kutowy, J. W. ApSimon

Patentanmeldung-Offenlegungsschrift DE 36 36 854 A1 (1987)

<sup>6</sup> „Syntheses of sulfinic acids“

Uri Zoller, in „The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and Their Derivatives“, ed. by S. Patai, John Wiley and Sons, 1990, New York, S. 187f

<sup>7</sup> „VIII. Reductions of Sulfonyl Derivatives“

S. Oae, in „Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism“, ed. by J. T. Doi, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1991, S. 334f

<sup>8</sup> „Sodium p-Toluenesulfinate“

F. C. Whitmore, F. H. Hamilton, in „Organic Syntheses“, Coll. Vol. I, ed by H. Gilman, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1956

<sup>9</sup> „Lithium Aluminium Hydride Reduction of Certain Sulfonic Acid Derivatives“

L. Field, F. A. Grunwald

J. Org. Chem. 16, 946-953 (1951)

allen die Tatsache, dass während der Reduktion keine Vernetzung des Polymers als Nebenreaktion stattfindet, bemerkenswert und deshalb überraschend, da beispielsweise von Sulfinsäuren bekannt ist, dass diese unter Disproportionierung miteinander reagieren können<sup>10</sup>. Es war insbesondere überraschend, dass die Reaktion der polymeren Sulfochloride mit  $\text{LiAlH}_4$  bei Temperaturen von  $-20$  bis  $-60^\circ\text{C}$  ohne Vernetzung und mit hoher Ausbeute ablief, da bei dieser Reaktion lewissaure Zwischenstufen auftreten, die die Vernetzung der gebildeten Sulfinatgruppen katalysieren könnten<sup>9</sup>.

Es war weiter überraschend, dass bei der Reduktion von polymeren Sulfochloriden mit wässrigen Natriumsulfitlösungen oder anderen schwefelhaltigen Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat oder Gemischen dieser Reduktionsmittel die Reaktion so gesteuert werden kann, dass nur ein Teil der Sulfochloridgruppen zu Sulfinatgruppen umgesetzt wird, und die restlichen Sulfochloridgruppen bei der Reaktion nicht zu Sulfonatgruppen verseift werden, sondern erhalten bleiben. Dies ist dann von Bedeutung, wenn die Sulfinatgruppen der sowohl Sulfochlorid- als auch Sulfinatgruppen enthaltenden Polymere durch S-Alkylierung alkyliert werden. Beispiele für Alkylierungsreaktionen sind:

- kovalente Vernetzung mit Di- oder Oligohalogenverbindungen oder anderen di- oder oligofunktionellen Alkylierungsmitteln oder/und
- Reaktion mit monofunktionellen Alkylierungsmitteln

Offenbar verläuft die Sulfinat-S-Alkylierungsreaktion mit größerer Ausbeute, wenn im Polymer statt geladenen Sulfonsäuresalzgruppen Sulfochloridgruppen vorhanden sind. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass ungeladene Sulfochloridgruppen besser als Sulfonatsalzgruppen von den Lösungsmitteln solvatisiert werden, welche üblicherweise für Sulfinatgruppen enthaltende Polymere verwendet werden (dipolar-aprotische Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, Dimethylsulfoxid DMSO oder Sulfolan). Bessere Solvatisierung führt zu besserer Löslichkeit sowohl des sulfochlorierten Polymers als auch des sulfinierten Polymers (Ioneneffekt: wenn Ionenkonzentration und damit Ionenstärke der die verschiedenen Polymere enthaltenden Lösung kleiner ist, wird auch das sulfinierte Polymer besser gelöst) und damit zu höherer Reaktivität der (des) die Sulfinatgruppen enthaltenden Polymere (Polymers) mit den Alkylierungsmitteln.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine große Anzahl erfindungsgemäßer polymerer Sulfinate zugänglich - eigentlich kann jede polymere oder oligomere Sulfonsäure nach

---

<sup>10</sup> „Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based Upon Sulfinated and Sulfonated PSU. 1. Crosslinked PSU Blend Membranes By Disproportionation of Sulfinic Acid Groups.“  
Jochen Kerres, Wei Cui, Ralf Disson, Wolfgang Neubrand  
J. Memb. Sci. 139, 211-225 (1998)

Umwandlung in das Sulfohalogenid oder ein anderes nichtionisches Sulfonsäurederivat zum jeweiligen polymeren oder Sulfinat umgewandelt werden. Es werden damit insbesondere auch sulfinierte Polymere zugänglich, die auf keinem anderen Weg sulfiniert werden können, wie z. B. Polymere, die Carbonylgruppen in der Haupt- oder in der Seitenkette enthalten. Insbesondere die Hochleistungs-Thermoplaste aus der Familie der Polyetherketone, die nicht lithiierbar sind, können auf die erfindungsgemäße Weise sulfiniert werden.

Damit werden auch neue kovalent vernetzte Oligomere oder Polymere oder Polymer(blend)membranen für verschiedenste Anwendungen zugänglich, beispielsweise für Membranverfahren wie Membranbrennstoffzellen, Elektrodialyse (ggf. mit Bipolaren Membranen), Pervaporation, Gastrennung, Diffusionsdialyse, Umkehrosmose, Perstraktion etc.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Reduktionsverfahrens besteht darin, dass es möglich ist, die Sulfonylgruppen durch einen Überschuss an Reduktionsmittel nur partiell zu reduzieren, so dass Polymere oder Oligomere erhalten werden, die sowohl Sulfinat- als auch Sulfonylgruppen auf dem gleichen Backbone aufweisen. Die Sulfonylgruppen können in einem weiteren Schritt sauer, alkalisch und/oder neutral zur jeweiligen Sulfonatgruppe hydrolysiert werden, so dass ein Oligomer oder Polymer entsteht, das sowohl Sulfonat- als auch Sulfinatgruppen enthält, das dann in einem weiteren Schritt zu kovalent vernetzten protonenleitfähigen Polymermembranen umgesetzt werden kann, wobei die Sulfinatgruppe nach üblichen Verfahren vernetzt werden kann<sup>1</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von nur teilweise zu Sulfinat reduzierten polymeren Sulfohalogenidgruppen wird ermöglicht durch die Verwendung von Polymeren, die zwei oder drei unterschiedliche Sulfohalogenidgruppen auf Demselben Polymerbackbone tragen. Besonders bevorzugt sind dabei Kombinationen aus Sulfochloriden, Sulfobromiden und/oder Sulfofluoriden. Ganz besonders bevorzugt sind Kombinationen aus Sulfochlorid- und Sulfobromidgruppen im selben Polymermolekül. Die Verhältnisse der Sulfohalogenidgruppen können jeden beliebigen Wert untereinander annehmen. In Abhängigkeit vom verwendeten Reduktionsmittel und dem verwendeten Lösungsmittel zeigen die entsprechenden Sulfohalogenide eine unterschiedliche Tendenz zur Reduktion.

Ganz besonders bevorzugt ist wie oben schon erwähnt die Darstellung von Polymeren die Sulfohalogenid und Sulfinatgruppen auf dem gleichen Backbone aufweisen. Gefolgt von einer Weiterverarbeitung zu einer Membran, die kovalent vernetzt ist, wie sie im Beispiel 5 exemplarisch an dem Polymer PEEK aufgezeigt wird. Nach der Vernetzung wird die verbleibende Sulfohalogenid-Gruppe wahlweise in Wasser, einer verdünnten Säure und/oder alkalisch hydrolysiert und in die Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäuresalzgruppe überführt.

Das Verhältnis von Sulfochlorid zu Sulfinatgruppen im Endprodukt kann jeden beliebigen Wert annehmen. Er ist einzig und allein abhängig von den gewählten Reduktionsbedingungen. Dazu gehören

- a) die Dauer der Reduktion: sie liegt zwischen wenigen Sekunden bis zu 60 Stunden, bevorzugt sind 10 bis 30 Stunden
- b) die Temperatur der Reduktionsreaktion: Sie liegt je nach Medium zwischen -60°C und 100°C. Bei Verwendung von Natriumsulfit als Reduktionsmittel liegt sie zwischen 50°C und 100°C
- c) die verwendeten Lösungsmittel: bevorzugt sind Wasser und aprotische Lösungsmittel, insbesondere aprotisch-polare (wie NMP, DMAc, DMSO und THF) und beliebige Mischungen der Lösungsmittel untereinander.

Wenn die Reduktionsreaktion der erfindungsgemäßen sulfinierten Oligomere und Polymere durchgeführt wird, können der Lösung des sulfinierten Polymers/Oligomers in einem geeigneten Lösungsmittel außer dem di- oder oligofunktionellen Vernetzer (beispielsweise 1,4-Diiodbutan) gleichzeitig andere Alkylierungsmittel zugesetzt werden, die gleichzeitig mit der Vernetzungsreaktion Sulfinatgruppen alkylieren. Dadurch können vernetzte Membranen und andere Formkörper erzeugt werden, deren Eigenschaften durch die zusätzlich eingeführten funktionellen Gruppen modifiziert sind. Enthalten die anderen Alkylierungsmittel beispielsweise Säurefunktionen, kann eine Kationenleitfähigkeit, insbesondere eine Protonenleitfähigkeit, der vernetzten Membranen und anderen Polymerformkörper generiert werden. Eine Alkylierung mit basische Gruppen enthaltenden Alkylierungsmitteln führt zu basisch modifizierten Membranen.

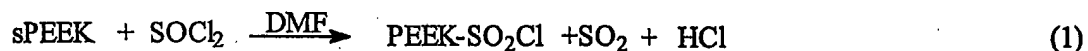
Die Hauptketten der erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere sind beliebig wählbar, es werden jedoch als Hauptketten folgende Polymere bevorzugt:

- Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polynorbornen, Polymethylpenten, Polyisopren, Poly(1,4-butadien), Poly(1,2-butadien)
- Styrol(co)polymere wie Polystyrol, Poly(methylstyrol), Poly( $\alpha,\beta,\beta$ -trifluorstyrol), Poly(pentafluorostyrol)
- perfluorierten Ionomere wie Nafion® oder der SO<sub>2</sub>Hal-Vorstufe von Nafion® (Hal=F, Cl, Br, I), Dow®-Membrane, GoreSelect®-Membrane
- sulfoniertes PVDF und/oder die SO<sub>2</sub>Hal-Vorstufe, wobei Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht
- (Het)arylhauptkettenpolymere wie:

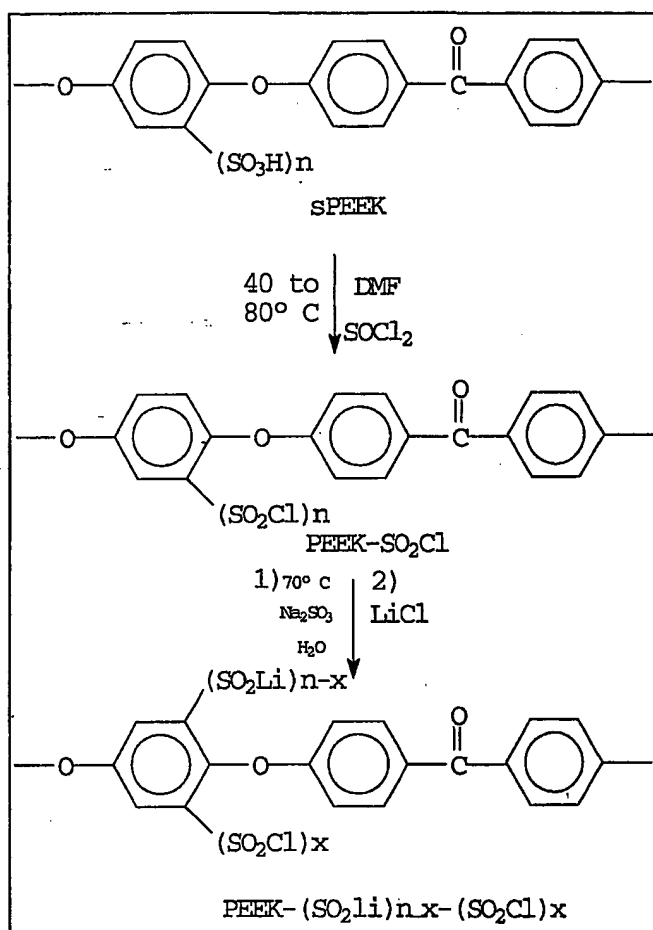


- Polyetherketone wie Polyetherketon PEK Victrex®, Polyetheretherketon PEEK Victrex®, Polyetheretherketonketon PEEKK, Polyetherketonetherketonketon PEKEKK Ultrapek®
- Polyethersulfone wie Polysulfon Udel®, Polyphenylsulfon Radel R®, Polyetherethersulfon Radel A®, Polyethersulfon PES Victrex®
- Poly(benz)imidazole wie PBI Celazol® und andere den (Benz)imidazol-Baustein enthaltende Oligomere und Polymere, wobei die (Benz)imidazolgruppe in der Hauptkette oder in der Polymerseitenkette vorhanden sein kann
- Polyphenylenether wie z. B. Poly(2,6-dimethyloxyphenylen), Poly(2,6-diphenyloxyphenylen)
- Polyphenylensulfid und Copolymere
- Poly(1,4-phenylene) oder Poly(1,3-phenylene), die in der Seitengruppe ggf. mit Benzoyl-, Naphtoyl- oder o-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen, m-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen oder p-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen modifiziert sein können.
- Poly(benzoxazole) und Copolymere
- Poly(benzthiazole) und Copolymere
- Poly(phtalazinone) und Copolymere
- Polyanilin und Copolymere

In den nachfolgenden Reaktionsgleichungen (1) und (2) ist exemplarische für sulfoniertes PEEK (Polyetheretherketon) die Reduktion zum Sulfinat dargestellt:



Im Nachfolgenden Ablaufschema ist exemplarisch die teilweise Reduzierung von Sulfniertem PEEK über das entsprechende Sulfochlorid zum Sulfinat dargestellt.



Da polymere Sulfinate sehr instabil sind wird die entstehende Natriumsalzform in das wesentlich stabilere Lithiumsalz durch Kationenaustausch übergeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ganz besonders bevorzugt die teilweise oder vollständige Reduktion von sulfochloriertem Polysulfon (PSU) und sulfochloriertem PEEK.

Die durch kovalente Vernetzung entstehenden Membranen können in Brennstoffzellen, insbesondere in Membranbrennstoffzellen, abhängig vom Grundpolymerbackbone, in einem Temperaturbereich von  $-50^\circ C$  bis  $+280^\circ C$  eingesetzt werden.

## BEISPIELE

1. *Herstellung von sulfiniertem Polysulfon PSU Udel® durch Reduktion von PSU-Sulfochlorid mit Lithiumaluminiumhydrid* 10,83 g sulfochloriertes PSU Udel® werden in 300 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die Lösung wird unter Argon-Schutzgas auf -65°C heruntergekühlt. Danach werden zur Lösung innerhalb von 2 Stunden 13 ml 0,013molare Lithiumaluminiumhydridlösung in THF durch einen Tropftrichter in die Polymerlösung getropft. Der Beginn der Reduktionsreaktion wird angezeigt durch Wasserstoffentwicklung. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet ist, was nach etwa 1 Stunde der Fall ist, wird in die Reaktionsmischung eine Mischung von 60 ml 10%iger LiOH-Lösung und 120 ml Ethanol eingespritzt. Danach wird die Reaktionsmischung in 2,5 l i-Propanol ausgefällt und abfiltriert. Der Filtrückstand wird bei 60°C im Trockenschrank unter 50 mbar Unterdruck getrocknet. Die Bildung des PSU-Sulfonats wird nachgewiesen durch ein IR-Spektrum des Produkts. Die Sulfonatbande bei 970 cm<sup>-1</sup> ist deutlich erkennbar (Abb. 1, IR-Spektren von PSU-SO<sub>2</sub>Cl (Spektrum 1), von PSU-SO<sub>2</sub>Li, hergestellt durch Reaktion von PSU-Li mit SO<sub>2</sub> (Spektrum 2), und von PSU-SO<sub>2</sub>Li, hergestellt durch Reduktion von PSU-SO<sub>2</sub>Cl mit LiAlH<sub>4</sub> (Spektrum 3).

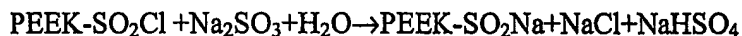
2. *Herstellung von sulfiniertem Poly(etheretherketon) PEEK durch Reduktion von PEEK-SO<sub>2</sub>Cl mit wässriger Natriumsulfit-Lösung*

Material:

7,6g PEEK-SO<sub>2</sub>Cl(0,02mol)

126g (1mol) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

500ml H<sub>2</sub>O



PEEK-SO<sub>2</sub>Cl wird zu 500 ml einer 2M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung addiert und bei 70°C für 20 Stunden gerührt. Danach wird auf 100°C erhitzt und 10 min lang bei dieser Temperatur reagieren gelassen. Danach filtriert man das weiße Polymer ab. Dann wird das Polymer in 500 ml einer 10%igen LiOH-Lösung gerührt, um die Sulfonatgruppen in die Li-Form zu bringen. Danach wird filtriert und der Niederschlag bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Danach wird das Polymer bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz unter Vakuum getrocknet. Danach wird das Polymer in Wasser suspendiert und dialysiert. Die dialysierte Polymerlösung wird entwässert und das Polymer bei Raumtemperatur und Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

IR: Die Bande bei 970 cm<sup>-1</sup> der Sulfonatgruppe -SO<sub>2</sub>Li ist deutlich detektierbar (Abb. 2)

Das sulfinierte PEEK ist leicht in NMP und DMSO löslich. Wird zu einer NMP-Lösung des Polymers 1,4-Dijodbutan gegeben, findet innerhalb 5 min. eine Gelierung und damit Vernetzung des Polymers statt. Abb. 4 zeigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des sulfinierten PEEK. Elementaranalyse: 1,0Gruppen ersetzt

|       | C     | H    | S    | Cl   |
|-------|-------|------|------|------|
| Theo. | 63,69 | 3,07 | 8,94 | 0    |
| Exp.  | 52,52 | 3,71 | 6,60 | 1,95 |

Elementaranalyse nach Dialyse des Produktpolymers (Cl in Polymer liegt immer noch als Sulfochlorid vor):

|       | C     | H    | S    | Cl   |
|-------|-------|------|------|------|
| Theo. | 63,69 | 3,07 | 8,94 | 0    |
| Exp.  | 53,26 | 4,09 | 6,89 | 2,01 |

Elementaranalyse des Ausgangsprodukts sulfochloriertes PEEK:

|       | C     | H    | S    | Cl   |
|-------|-------|------|------|------|
| Theo. | 59,06 | 2,85 | 8,29 | 9,07 |
| Exp.  | 57,43 | 3,07 | 8,32 | 9,54 |

Elementaranalyse mit berechneten Werten, wenn 25% der funktionellen Gruppen als Sulfochlorid und 75% der funktionellen Gruppen als Sulfinat vorliegen würden:

Molekularmasse 397g/mol. (C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>S<sub>1</sub>Cl<sub>0,25</sub>Li<sub>0,75</sub>)

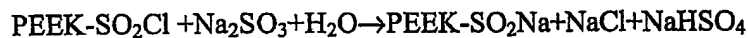
|       | C     | H    | S    | Cl   |
|-------|-------|------|------|------|
| Theo. | 57,31 | 2,77 | 8,06 | 2,20 |
| Exp.  | 52,52 | 3,71 | 6,60 | 1,95 |

### 3. Herstellung von teilweise sulfiniertem Poly(etheretherketon) PEEK durch Reduktion von PEEK-SO<sub>2</sub>Cl mit wässriger Natriumsulfit-Lösung

Material:

20 g PEEK-SO<sub>2</sub>Cl(0,053 mol)

300ml 2 molare wässrige Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



PEEKSO<sub>2</sub>Cl wird zu einer 2M 300ml Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung addiert und bei 70°C für 20 Stunden gerührt. Danach filtriert man das weisse Polymer ab. Dann wird das Polymer in 500 ml einer 10%igen LiOH-Lösung gerührt, um die Sulfinatgruppen in die Li-Form zu bringen. Danach wird filtriert und der Niederschlag bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Danach wird das Polymer bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz unter Vakuum getrocknet. Danach wird das Polymer in Wasser suspendiert und dialysiert. Die dialysierte Polymerlösung wird entwässert und das Polymer bei Raumtemperatur und Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Elementaranalysenergebnisse nach Dialyse:

|       | C     | H    | S    | Cl |
|-------|-------|------|------|----|
| Theo. | 63,69 | 3,07 | 8,94 | 0  |

|      |       |      |      |      |
|------|-------|------|------|------|
| Exp. | 56,21 | 4,00 | 6,75 | 2,55 |
|------|-------|------|------|------|

Das Elementaranalysenergebnis entspricht etwa 0,28 verbleibenden Sulfochloridgruppen und 0,72 erhaltenen Sulfinatgruppen pro Wiederholungseinheit. Eine Redoxtitration des sulfinierten Polymers mit einem Überschuss an NaOCl und Rücktitration mit Natriumthiosulfat ergibt etwa 0,58 Sulfinatgruppen pro Wiederholungseinheit.

Daten der Titration:

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1\text{N}$

$C_{\text{NaOCl}} = 0,4962\text{mmol/g}$

1,259g PEEK-SO<sub>2</sub>Li

11,265g NaOCl(5,5897mmol)

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 70,626\text{ml}$

$G_{\text{NaOCl}} = 70,626 \cdot 0,1/2 = 3,5313\text{mmol}$

$G_{\text{SO}_2\text{Li}} = 5,5897 - 3,5313 = 2,0584\text{mmol}$

40°C, 4 Stunden. 150ml H<sub>2</sub>O.

$\text{IEC}_{\text{PEEK-SO}_2\text{Li}} = 2,0584/1,259 = 1,63 \text{ mmol/g}$  (ungefähr 0,58 SO<sub>2</sub>Li-Gruppen pro Wiederholungseinheit).

Das oxidierte Polymer wird mit 0,1N NaOH titriert. Es ergibt sich eine IEC von 2,52 meq SO<sub>3</sub>H-Gruppen pro g Polymer. Das Ausgangspolymer sulfoniertes PEEK (vor Sulfochloridbildung) hatte eine IEC von 2,7 meq/g.

#### 4. Herstellung von teilweise reduziertem PEEK-SO<sub>2</sub>Cl

Material:

7,6g PEEK-SO<sub>2</sub>Cl(0,02mol)

126g (1mol) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

500ml H<sub>2</sub>O



PEEKSO<sub>2</sub>Cl wird zu 300 ml einer 2 molaren wässrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung addiert und bei 70°C für 10 Stunden gerührt. Danach filtriert man das weisse Polymer ab. Dann wird das Polymer in 500 ml einer 10%igen LiOH-Lösung gerührt, um die Sulfinatgruppen in die Li-Form zu bringen. Danach wird filtriert und der Niederschlag bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Danach wird das Polymer bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz unter Vakuum getrocknet. Danach wird das Polymer in Wasser suspendiert und dialysiert. Die dialysierte Polymerlösung wird entwässert und das Polymer bei Raumtemperatur und Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das erhaltene Produkt enthält sowohl Sulfinat als Sulfochloridgruppen.

### 5. Herstellung von kovalent vernetzten Membranen unter Verwendung von sulfiniertem PEEK

Das sulfinierte PEEK aus Beispiel 3 (0,72 Sulfinatgruppen und 0,28 Sulfochloridgruppen pro Wiederholungseinheit) wird gegebenenfalls zusammen mit sulfoniertem PEK-SO<sub>3</sub>Li (IEC<sub>sPEK</sub>=1,8 meq/g) zusammen in NMP zu einer 15%igen Lösung aufgelöst. Der Vernetzer 1,4-Diiodbutan wird zur Lösung zugegeben und danach eine Membran gezogen. Man dampft das Lösungsmittel im Vakuum-Trockenschrank ab (zuerst 100°C/800 mbar, dann 120°C/50 mbar), und entnimmt die Membran dem Trockenschrank. Nach Abkühlung wird unter Wasser abgelöst, in 7% NaOH bei 60°C für 1 Tag, gefolgt von Wasser bei 90°C für 1 Tag, dann in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 90°C für 1 Tag, und schließlich in Wasser bei 90°C für 1 Tag nachbehandelt.

#### Membranherstellung:

| Membran<br>[Nr.] | Sulfiniertes PEEK<br>[g]* | Sulfoniertes PEK<br>[g]** | NMP<br>[g] | 1,4-Diiodbutan<br>[ml] |
|------------------|---------------------------|---------------------------|------------|------------------------|
| PEEK-1           | 1                         | 2                         | 20         | 0,23                   |
| PEEK-2           | 1                         | 1                         | 20         | 0,24                   |
| PEEK-3           | 1                         | -                         | 10         | 0,1                    |

\* Sulfiniertes PEEK aus Beispiel 3

\*\* Sulfoniertes PEEK mit IEC=1,8 meq SO<sub>3</sub>Li/g Polymer

#### Charakterisierungsergebnisse der Membranen:

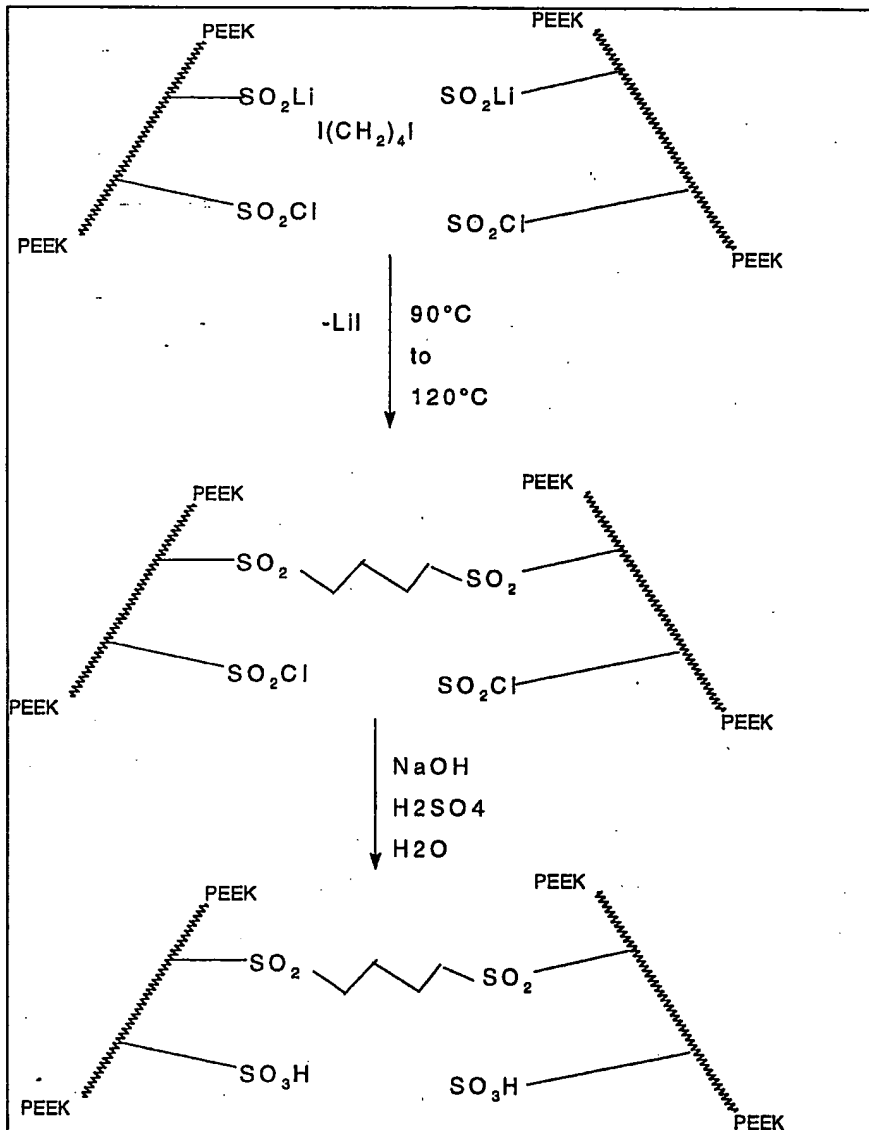
| Membran<br>[Nr.] | IEC <sub>exp.</sub><br>[meq/g] | IEC <sub>theo</sub><br>[meq/g] | Wasseraufnahme<br>[%] | R <sub>sp</sub><br>[Ω*cm]* | Extraktionsrückstand<br>[%]** |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|
| PEEK-1           | 1,61                           | 1,53                           | 76,2                  | 4,2                        | -                             |
| PEEK-2           | 1,4                            | 1,4                            | 85,9                  | 5,13                       | 39,4                          |
| PEEK-3           | 1,01                           | 1,0                            | 18,1                  | 22,1                       | 100                           |

\* gemessen in 0,5N HCl, Impedanz bei Raumtemperatur (25°C)

\*\* gelagert in 90°C heißem DMAc, Rückstand abzentrifugiert, mit MeOH und Wasser gewaschen und im Vakuum bei erhöhter T getrocknet

Aus Abb. 6 ersieht man, dass die Quellung der kovalent vernetzten Membran aus PEEK-SO<sub>2</sub>Li-SO<sub>2</sub>Cl (PEEK, das sowohl Sulfochlorid als auch Sulfinat-Gruppen enthält.) selbst bei einer Temperatur von 90°C nur 33% beträgt, und dies bei hoher Protonenleit-fähigkeit von 22,1 Ω\*cm. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis, das für diese Membran sehr gute Perspektiven bei der Anwendung in Membranbrennstoffzellen bei T>80°C erwarten lässt.

Nachfolgend im Schema die Bildung der kovalent-vernetzten Membran aus partiell reduziertem PEEK-SO<sub>2</sub>Cl:



Auf den nachfolgenden Seiten werden noch einmal die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Polymere mit ihren Strukturen aufgezeigt. Die aufgezeigten Polymere sind mit Sulfohalogenidgruppen, vor der Reduktion substituiert. Der Substitutionsgrad je wiederkehrender Einheit ist von Polymer zu Polymer unterschiedlich und kann Werte von Null bis zu 10 Sulfohalogenidgruppen je Wiederholungseinheit annehmen. Bevorzugt sind Werte von 1-5, insbesondere von 2-4 Sulfohalogenidgruppen. Es können 100% der Sulfohalogenidgruppen zu Sulfinatgruppen reduziert werden, bevorzugt ist jedoch eine

teilweise Reduktion der Sulfohalogenidgruppen zu Sulfinatgruppen. Bevorzugt ist dabei ein Wert von 30 bis 60% der eingesetzten Sulfohalogenidgruppen.

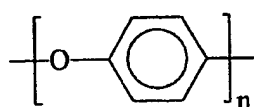
Bei der Darstellung von kovalenten Membranen aus Polymeren die sowohl Sulfohalogenid- als auch Sulfochloridgruppen tragen, sind Membranen bevorzugt die nach der Hydrolyse eine Ionenaustauscherkapazität (IEC) von 0,8 bis 2,2 besitzen insbesondere sind Membranen mit einem IEC von 1,0 bis 1,8 bevorzugt.



Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere, wie <sup>®</sup>Victrex 720 P und <sup>®</sup>Astrel an. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Polyarylether, Polyaryltrioether, Polysulfone, Polyetherketone, Polypyrrole, Polythiophene, Polyazole, Polyphenylene, Polyphenylvinylene, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole, Polypyrene, Polyindophenine und Polyvinylpyridine, insbesondere:

Polyarylether:

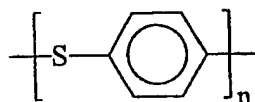
Polyphenylenoxid



(1A-1)

Polyaryltrioether:

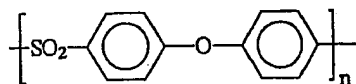
Polyphenylensulfid



(1B-1)

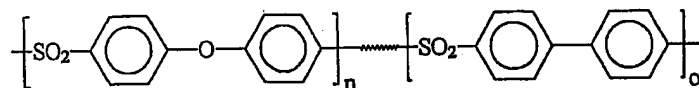
Polysulfone:

<sup>®</sup>Victrex 200 P



(1C-1)

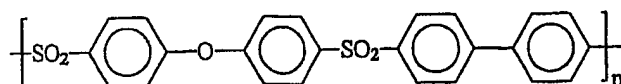
<sup>®</sup>Victrex 720 P



(1I-1)

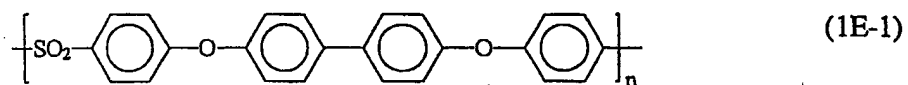
mit  $n > 0$

<sup>®</sup>Radel

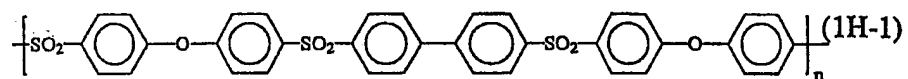


(1G-1)

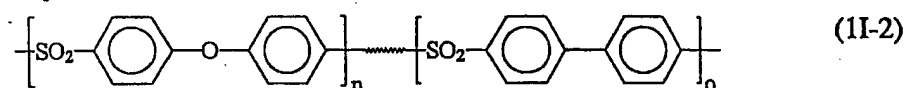
®Radel R



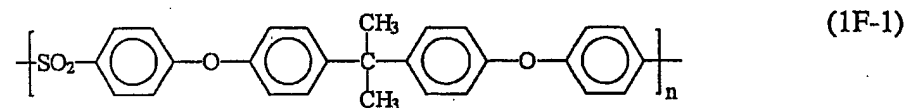
®Vitrex HTA



®Astrel

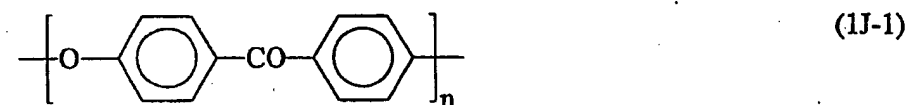
mit  $n < 0$ 

®Udel

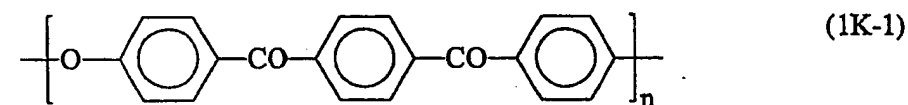


Polyetherketone:

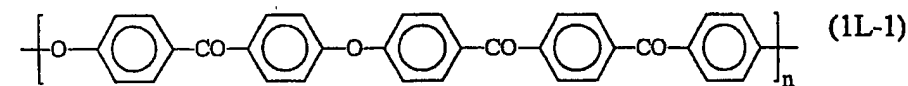
PEK



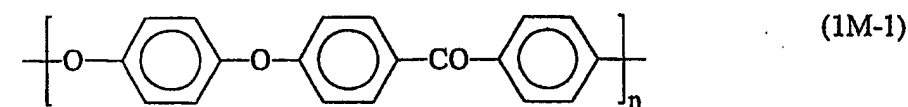
PEKK



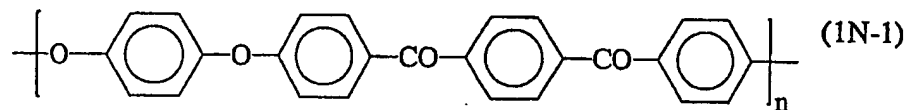
PEKEKK



PEEK



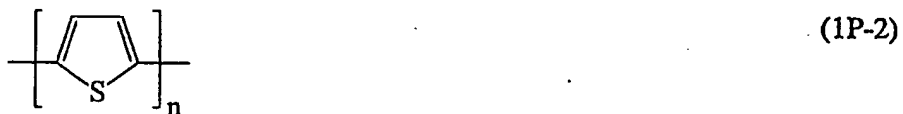
PEEKK



Polypyrrole:

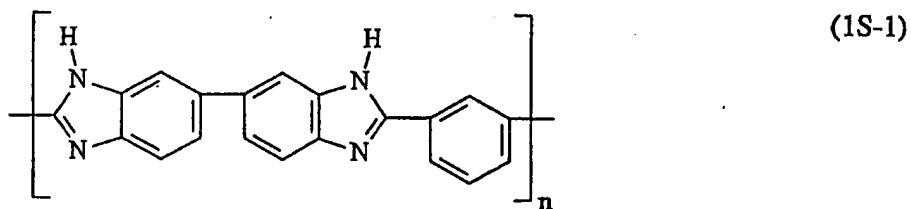


Polythiophene:



Polyazole:

Polybenzimidazol



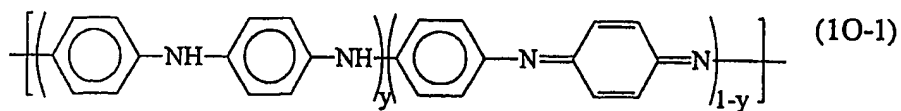
Polyphenylene:



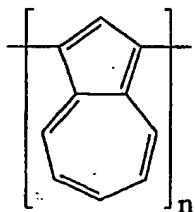
Polyphenylenvinylen:



Polyanilin:

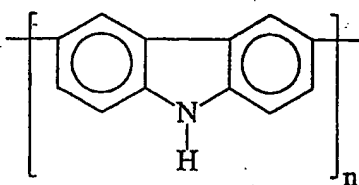


Polyazulen:



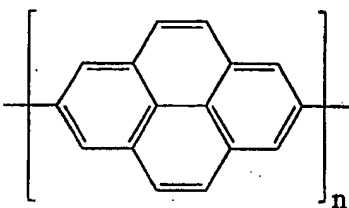
(1P-4)

Polycarbazol:



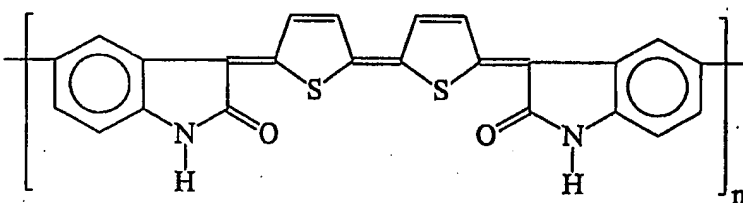
(1P-5)

Polypyren:



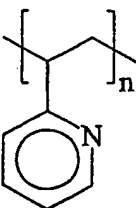
(1P-6)

Polyindophenine:

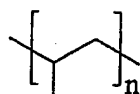


(1P-7)

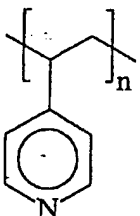
Polyvinylpyridin:



(1R-1)



(1R-2)



(1R-3)

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden vernetzte Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A-1), (1B-1), (1C-1), (1I-1), (1G-1), (1E-1), (1H-1), (1I-1), (1F-1), (1J-1), (1K-1), (1L-1), (1M-1) und/oder (1N-1).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet  $n$  die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers. Diese Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

Vorzugsweise ist die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Makromolekülkette größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

## ZITIERTE NICHTPATENTLITERATUR

- 2 „Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based Upon Sulfinated and Sulfonated PSU. 2. Crosslinked PSU Blend Membranes By Alkylation of Sulfinate Groups With Dihalogenoalkanes.“  
Jochen Kerres, Wei Cui, Martin Junginger  
J. Memb. Sci. 139, 227-241 (1998)
- 3 "New sulfonated engineering polymers via the metalation route. 2. Sulfinated-Sulfonated Poly(ethersulfone) PSU Udel® and Its Crosslinking.“  
J. Kerres, W. Zhang, W. Cui  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 36, 1441-1448 (1998)
- 6 „Syntheses of sulfinic acids“  
Uri Zoller, in „The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and Their Derivatives“, ed. by S. Patai, John Wiley and Sons, 1990, New York, S. 187f
- 7 „VIII. Reductions of Sulfonyl Derivatives“  
S. Oae, in „Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism“, ed. by J. T. Doi, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1991, S. 334f
- 8 „Sodium p-Toluenesulfinate“  
F. C. Whitmore, F. H. Hamilton, in „Organic Syntheses“, Coll. Vol. I, ed by H. Gilman, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1956
- 9 „Lithium Aluminium Hydride Reduction of Certain Sulfonic Acid Derivatives“  
L. Field, F. A. Grunwald  
J. Org. Chem. 16, 946-953 (1951)
- 10 „Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based Upon Sulfinated and Sulfonated PSU. 1. Crosslinked PSU Blend Membranes By Disproportionation of Sulfinic Acid Groups.“  
Jochen Kerres, Wei Cui, Ralf Disson, Wolfgang Neubrand  
J. Memb. Sci. 139, 211-225 (1998)

## ANSPRÜCHE

1. Wenigstens Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$ ,  $X=1-(n=1)$ ,  $2-(n=2)$  oder  $3-(n=3)$  wertiges Metallkation oder  $H^+$  oder Ammoniumion  $NR_4^+$  mit  $R=Alkyl$ ,  $Aryl$ ,  $H$ ) enthaltendes Polymer oder Oligomer im bulk oder an der Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass es erhalten wird durch vollständige oder teilweise Reduktion eines  $SO_2Y$ -Gruppen ( $Y=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $OR$ ,  $NR_2$  ( $R=Alkyl$  und/oder  $Aryl$  und/oder  $H$ ),  $N$ -Imidazolyl,  $N$ -Pyrazolyl) enthaltenden Polymers oder Oligomers mittels geeigneter Reduktionsmittel in Suspension oder in Lösung, entweder im bulk oder oberflächlich.

2. Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$  enthaltendes Polymer oder Oligomer oder Polymer(blend)membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Oligomer ausgewählt ist aus den Gruppen der:

- Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polynorbornen, Polymethylpenten, Polyisopren, Poly(1,4-butadien), Poly(1,2-butadien)
- Styrol(co)polymere wie Polystyrol, Poly(methylstyrol), Poly( $\alpha,\beta,\beta$ -trifluorstyrol), Poly(pentafluorstyrol)
- perfluorierten Ionomere wie Nafion® oder der  $SO_2Hal$ -Vorstufe von Nafion® ( $Hal=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ), Dow®-Membrane, GoreSelect®-Membrane
- (Het)arylhauptkettenpolymere wie:
  - Polyetherketone wie Polyetherketon PEK Victrex®, Polyetheretherketon PEEK Victrex®, Polyetheretherketonketon PEEKK, Polyetherketonetherketonketon PEKEKK Ultrapek®
  - Polyethersulfone wie Polysulfon Udel®, Polyphenylsulfon Radel R®, Polyetherethersulfon Radel A®, Polyethersulfon PES Victrex®
  - Poly(benz)imidazole wie PBI Celazol® und andere den (Benz)imidazol-Baustein enthaltende Oligomere und Polymere, wobei die (Benz)imidazolgruppe in der Hauptkette oder in der Polymerseitenkette vorhanden sein kann
  - Polyphenylenether wie z. B. Poly(2,6-dimethyloxyphenylen), Poly(2,6-diphenyloxyphenylen)
  - Polyphenylensulfid und Copolymere
  - Poly(1,4-phenylene) oder Poly(1,3-phenylene), die in der Seitengruppe ggf. mit Benzoyl-, Naphtoyl- oder o-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen, m-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen oder p-Phenyloxy-1,4-Benzoylgruppen modifiziert sein können.
  - Poly(benzoxazole) und Copolymere

- Poly(benzthiazole) und Copolymere
  - Poly(phtalazinone) und Copolymere
  - Polyanilin und Copolymere
3. Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$  enthaltendes Polymer oder Oligomer nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Oligomer ausgewählt ist aus den Gruppen der (Het)arylhauptkettenpolymere.
4. Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$  enthaltendes Polymer oder Oligomer nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Oligomer ausgewählt ist aus den Gruppen der:
- Polyetherketone wie Polyetherketon PEK Victrex®, Polyetheretherketon PEEK Victrex®, Polyetheretherketonketon PEEKK, Polyetherketonetherketonketon PEKEKK Ultrapek®
  - Polyethersulfone wie Polysulfon Udel®, Polyphenylsulfon Radel R®, Polyetherethersulfon Radel A®, Polyethersulfon PES Victrex®
5. Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$  enthaltendes Polymer oder Oligomer nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Zn-Staub, Eisen-Staub, Natriumsulfit oder andere reduzierende Schwefelsalze wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat oder Gemische dieser Schwefelsalze, Hydrazin,  $H_2S$ ,  $LiAlH_4$ , Triethylaluminium, Ethylaluminium-Sesquichlorid verwendet werden.
6. Sulfinatgruppen  $(P-(SO_2)_nX)$  enthaltendes Polymer oder Oligomer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Natriumsulfit in fester Form oder als wässrige Lösung, Zn-Staub oder  $LiAlH_4$  in fester Form oder als Lösung in Etherlösungsmitteln bevorzugt werden.
7. Verfahren zur Reduktion von polymeren oder oligomeren Sulfinaten  $P-(SO_2)_nX$  nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das  $SO_2Y$ -Gruppen ( $Y=F, Cl, Br, I, OR, NR_2$  ( $R=Alkyl$  und/oder  $Aryl$  und/oder  $H$ ),  $N$ -Imidazolyl,  $N$ -Pyrazolyl) enthaltende Polymer oder Oligomer in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder in Wasser aufgelöst oder suspendiert wird, das Reduktionsmittel in gelöster oder fester Form, verdünnt mit organischem Lösungsmittel oder Wasser, oder rein zugegeben wird, die Reduktion je nach Reduktionsmittelmenge und/oder Reduktionszeit und/oder Reduktionstemperatur komplett oder teilweise durchgeführt wird, und das entstandene, Sulfinatgruppen enthaltende Polymer oder Oligomer durch Ausfällen in einem geeigneten Fällmittel, gegebenenfalls Hydrolyse der



restlichen  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppen zu Sulfonatgruppen  $\text{SO}_3\text{X}$  mittels wässriger oder nichtwässriger Basen- oder Säurelösung, nachfolgende Auflösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel und erneute Ausfällung in einem geeigneten Fällmittel und nachfolgende Abfiltration und Trocknung isoliert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppen enthaltende Polymer oder Oligomer in einem Etherlösungsmittel wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder in Wasser oder Alkohol suspendiert oder aufgelöst wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel  $\text{LiAlH}_4$  gelöst in einem Etherlösungsmittel wie beispielsweise Tetrahydrofuran verwendet wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktionsreaktion bei Temperaturen von  $-20$  bis  $-80^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Fällmittel Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder Wasser verwendet wird.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als dipolar-aprotische Lösungsmittel N-Methylpyrrolidinon, N,N-Dimethylacetamid oder N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan verwendet werden.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppen enthaltende Polymer oder Oligomer in Wasser aufgelöst oder suspendiert wird, das Reduktionsmittel Natriumsulfit oder Natriumdithionit oder Natriumthiosulfat in fester Form oder gelöst in Wasser zugegeben wird, die Reduktion je nach Reduktionsmittelmenge und/oder Reduktionszeit und/oder Reduktionstemperatur komplett oder teilweise durchgeführt wird, und das entstandene, Sulfonatgruppen enthaltende Polymer oder Oligomer durch Ausfällen in einem geeigneten Fällmittel, gegebenenfalls Hydrolyse der restlichen  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppen zu Sulfonatgruppen  $\text{SO}_3\text{X}$  mittels Wasser, wässriger oder nichtwässriger Basen- oder Säurelösung, nachfolgende Auflösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel und erneute Ausfällung in einem geeigneten Fällmittel und nachfolgende Abfiltration und Trocknung isoliert wird.

14. Vernetzte Polymere, die hergestellt wurden aus teilweise oder vollständig sulfinierten Polymeren oder Oligomeren nach den Ansprüchen 1 bis 13 durch Zugabe von Di- oder Oligohalogenalkanen oder anderen di- oder oligofunktionellen Alkylierungsmitteln wie Verbindungen mit Tosylgruppen, Epoxygruppen zu den Lösungen der Polymere in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln.

15. Vernetzte Polymere oder Polymermembranen oder Polymerblendmembranen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass vor Zugabe des Vernetzers zur Lösung des teilweise oder vollständig sulfinierten Polymers noch andere gegebenenfalls funktionalisierte Polymere entweder gelöst oder in reiner Form zugegeben werden.

16. Vernetzte Polymere oder Polymermembranen oder Polymerblendmembranen nach den Ansprüchen 1 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich der die sulfinierten Polymere enthaltenden Polymerlösung zugesetzten Polymere ausgewählt sind aus Kationenaustauscherpolymeren oder deren nichtionische Vorstufen, die die Kationenaustauschergruppen  $\text{SO}_3\text{H}$  und/oder  $\text{PO}_3\text{H}_2$  und/oder  $\text{COOH}$  und/oder nichtionische Vorstufen der Kationenaustauschergruppen wie  $\text{SO}_2\text{Y}$  und/oder  $\text{PO}_2\text{Y}_2$  oder  $\text{COY}$  enthalten.

17. Vernetzte Polymere oder Polymermembranen oder Polymerblendmembranen nach den Ansprüchen 1 und 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der das sulfinierte Polymer und gegebenenfalls andere Polymere enthaltenden Polymerlösung neben dem di- oder oligofunktionellen Vernetzer gleichzeitig noch andere monofunktionelle Alkylierungsmittel zugesetzt werden, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen können, die ausgewählt sind aus:

- saure Gruppen:  $\text{COOM}$ ,  $\text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{M}$  mit  $\text{M}=\text{H}$  oder beliebiges Kation;
- Vorstufen der sauren Gruppen:  $\text{COY}$ ,  $\text{PO}_2\text{Y}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Y}$ ;
- basische Gruppen wie primäre, sekundäre, tertiäre Amine, Pyridylgruppen, Imidazolylgruppen, Pyrazolylgruppen

und die gleichzeitig mit der Vernetzungsreaktion mit Sulfonatgruppen unter Alkylierung reagieren.

18. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 zur Gewinnung von Energie auf elektrochemischem Weg.

19. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen ( $H_2$ - oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von -20 bis +180°C.
20. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 in elektrochemischen Zellen.
21. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 in sekundären Batterien.
22. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 in Elektrolysezellen.
23. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 17 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

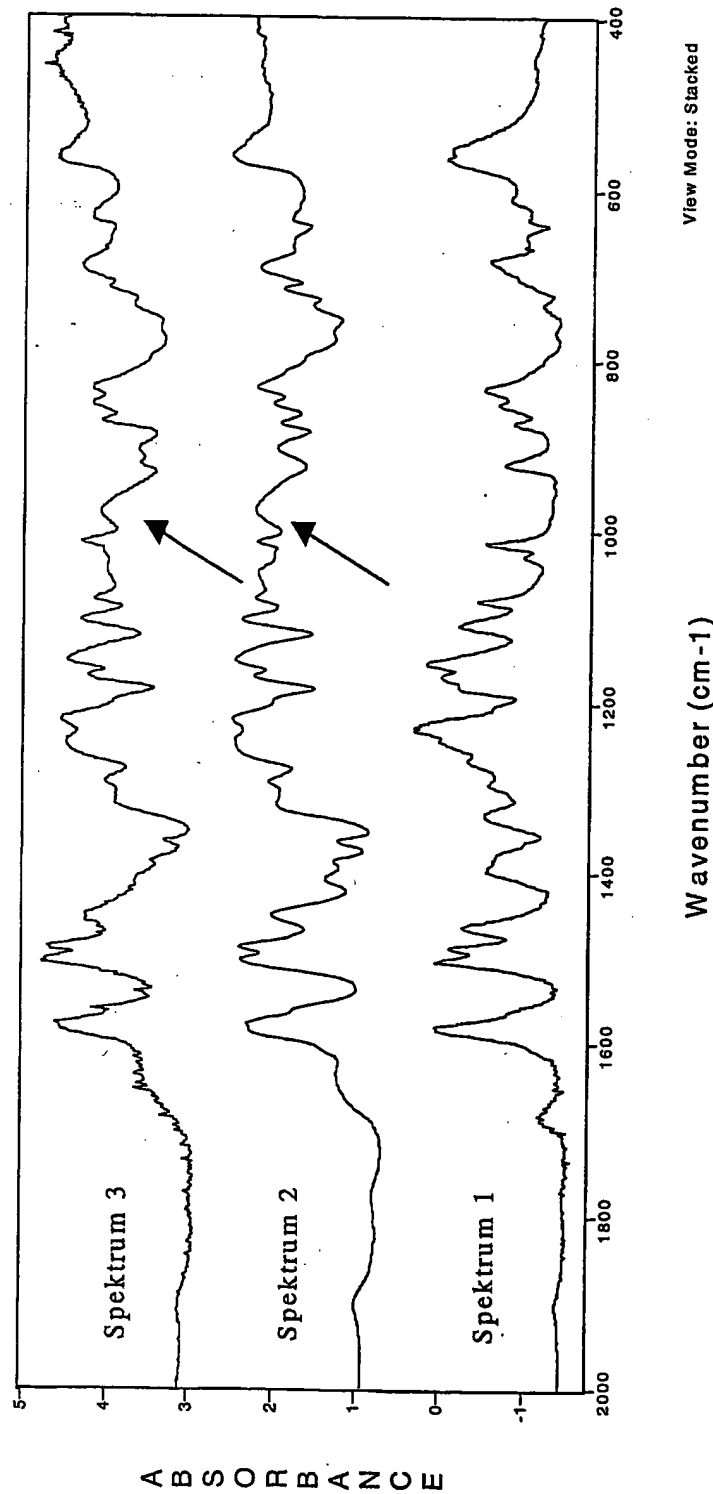


Abb. 1: IR-Spektren von PSU-SO<sub>2</sub>Cl (Spektrum 1), von PSU-SO<sub>2</sub>Li, hergestellt durch Reaktion von PSU-Li mit SO<sub>2</sub> (Spektrum 2), und von PSU-SO<sub>2</sub>Li, hergestellt durch Reduktion von PSU-SO<sub>2</sub>Cl mit LiAlH<sub>4</sub> (Spektrum 3)

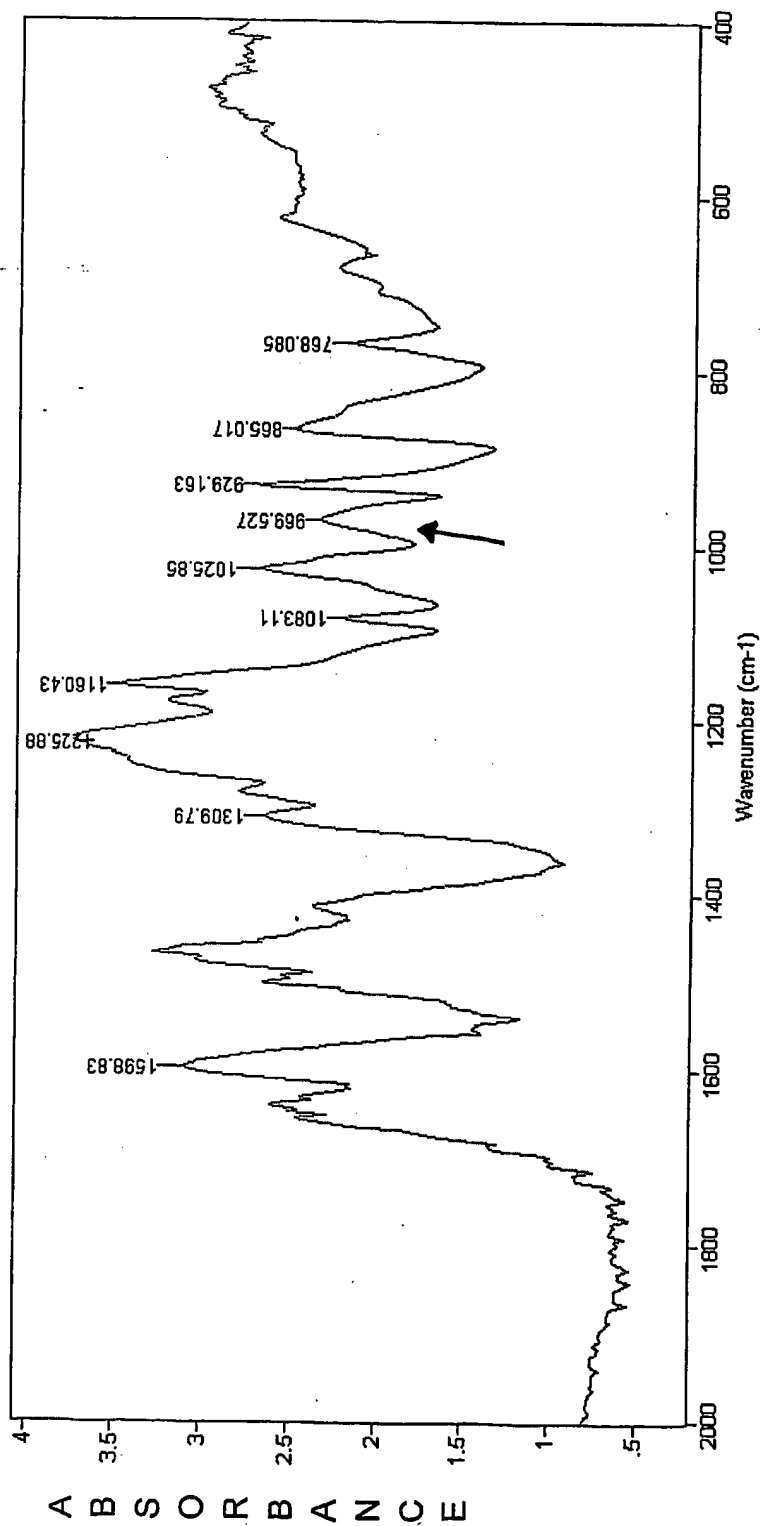


Abb. 2 FTIR-Spektrum des sulfinierten PEEK (Pfeil: Sulfonatbande)

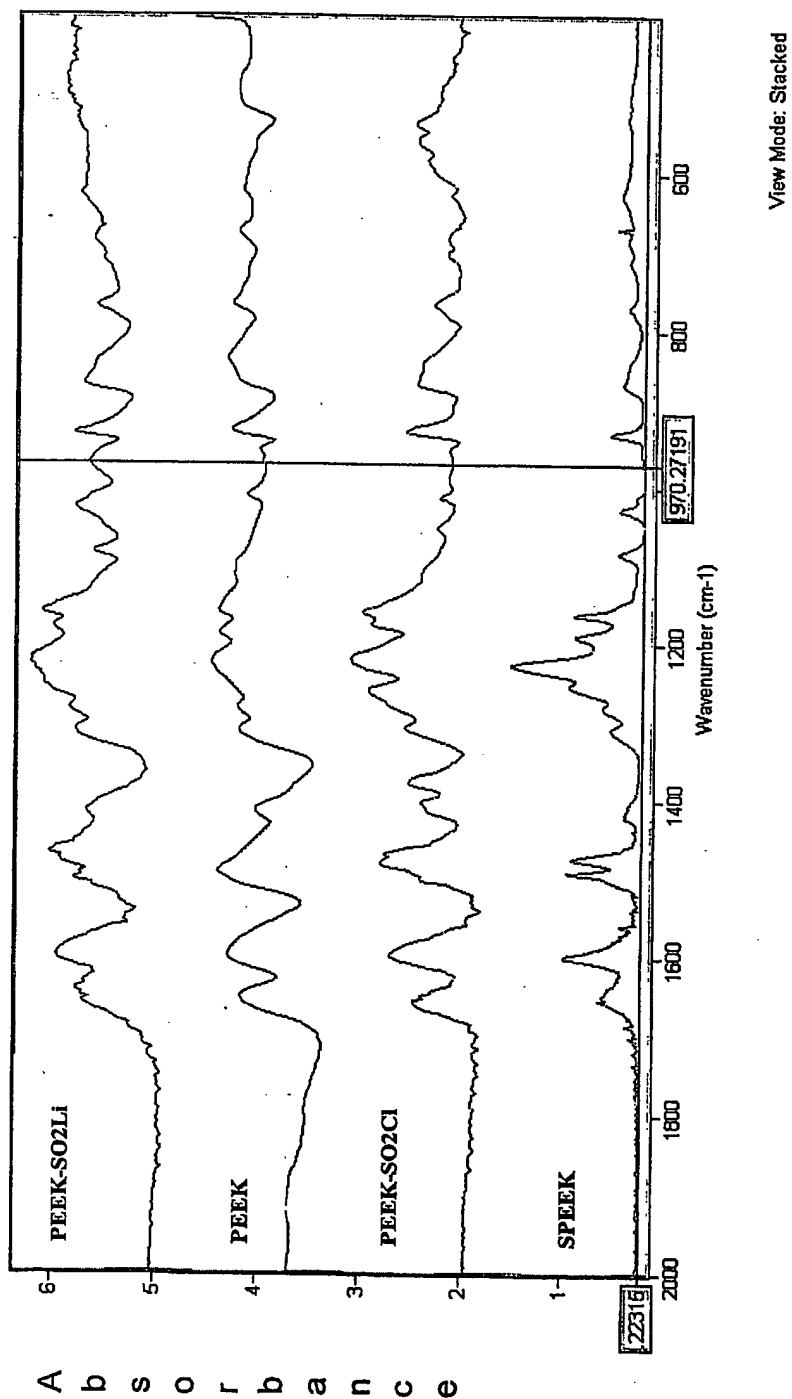


Abb. 3: Vergleich der IR-Spektren der verschiedenen PEEK-Sulfoderivate

# PEEK-SO<sub>2</sub>Li

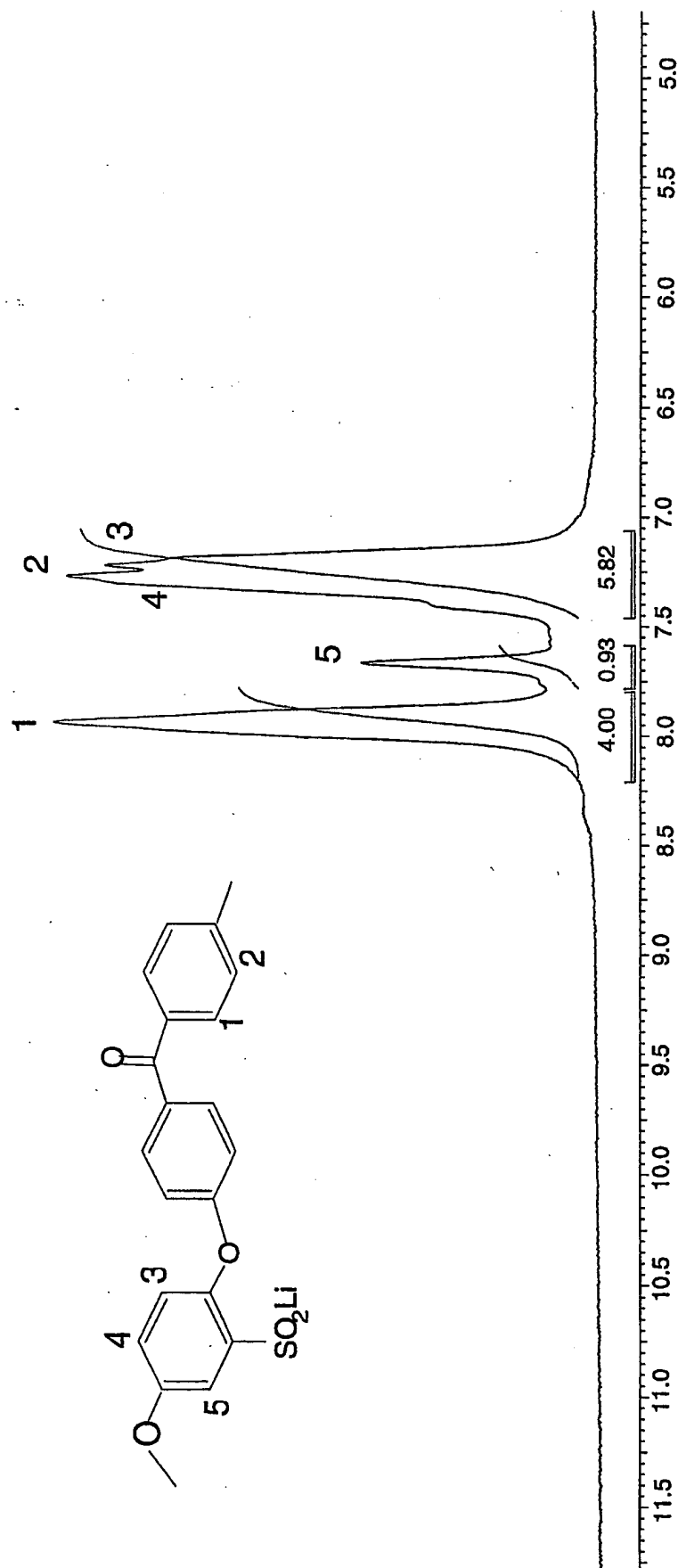


Abb. 4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des sulfinierten PEEK (Signale 2,3,4 entsprechen 6 Protonen, Signal 1 entspricht 4 Protonen, 5 entspricht 1 Proton, was eine Summe von 11 Protonen ergibt. 1 Proton wurde somit substituiert.

# PEEK-SO<sub>2</sub>Cl

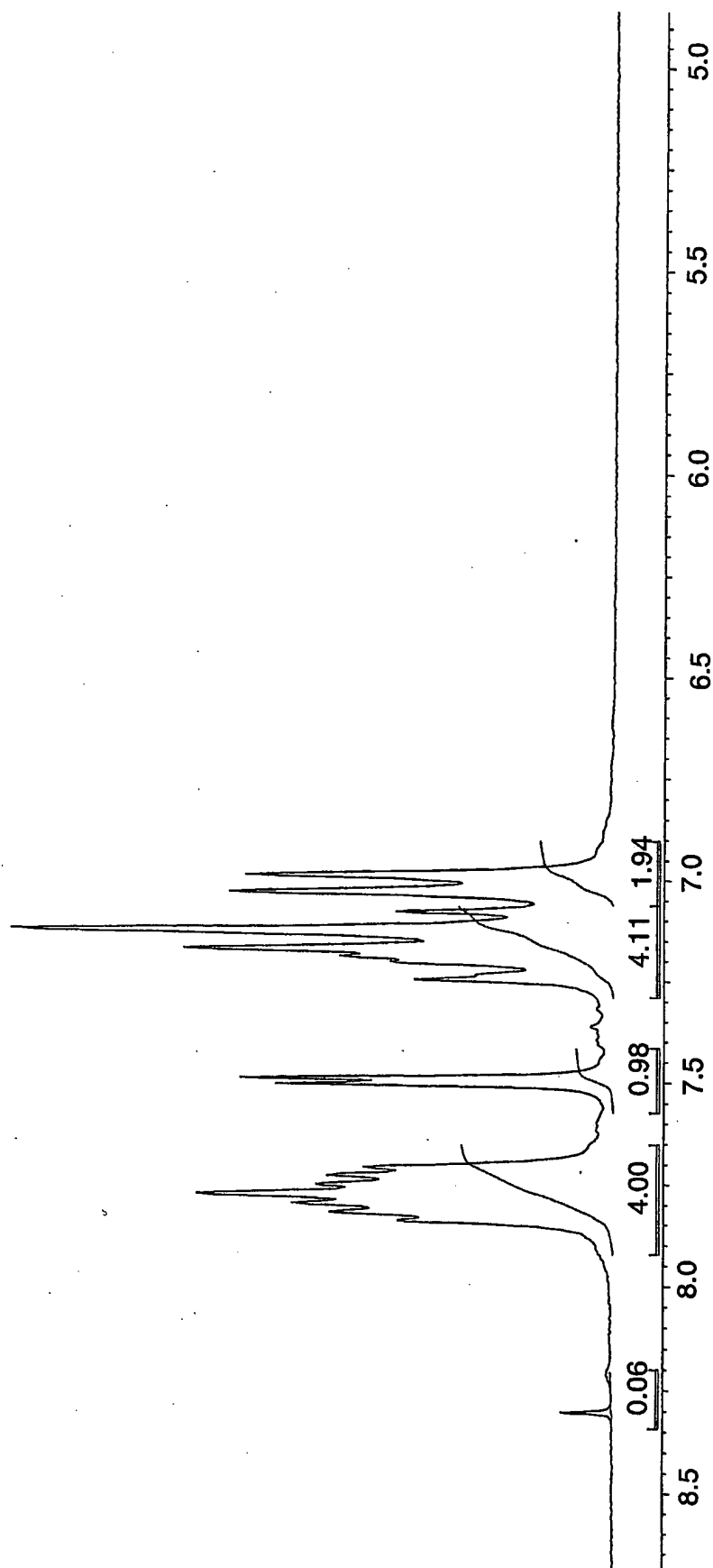


Abb. 5: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Ausgangspolymeres PEEK-SO<sub>2</sub>Cl



T-SW

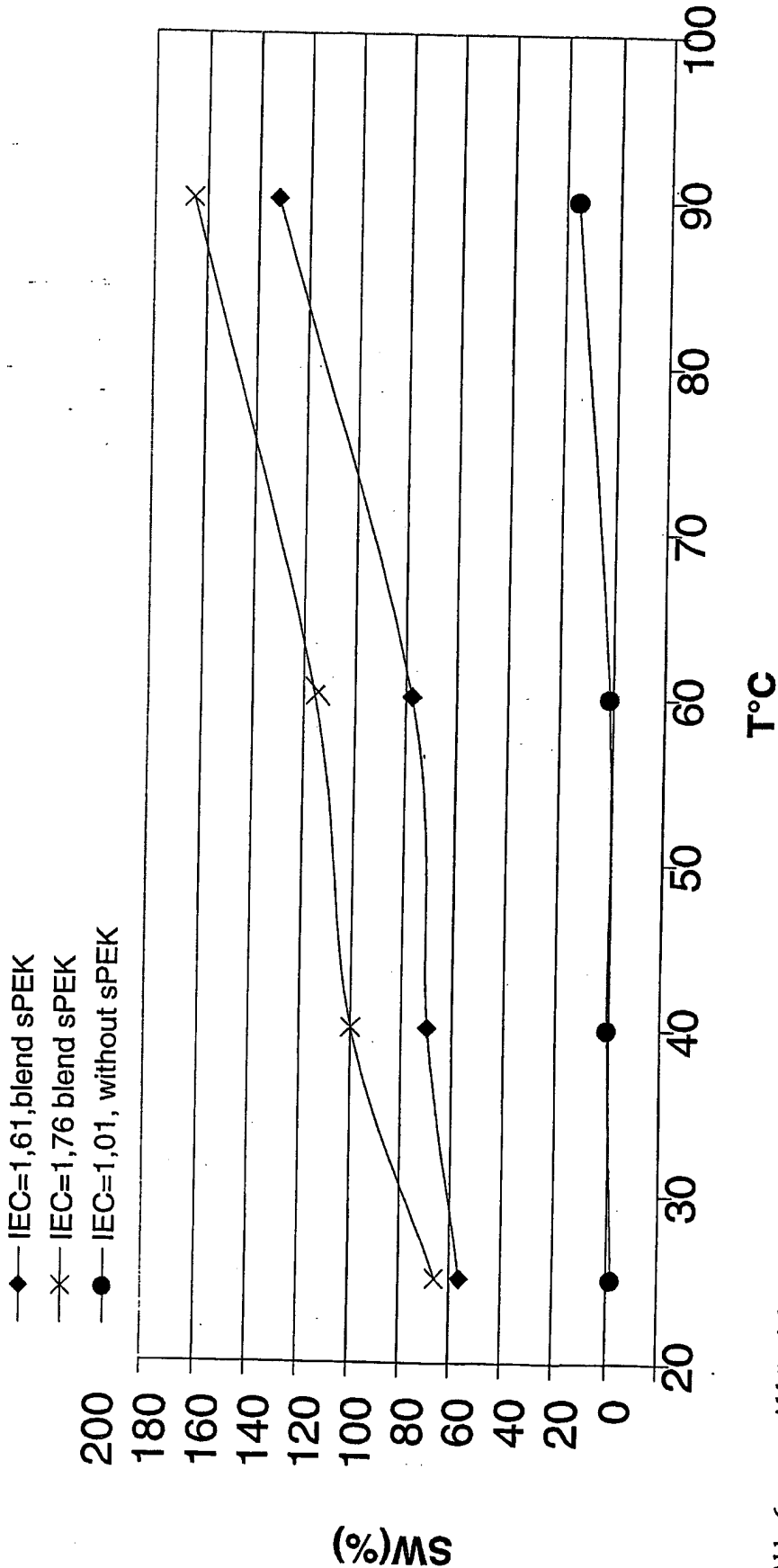


Abb. 6: Abhängigkeit der Wasseraufnahme der Membranen von der Temperatur